

(19) 日本国特許庁 (J P)

公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-213148

(P 2 0 0 3 - 2 1 3 1 4 8 A)

(43) 公開日 平成15年7月30日 (2003.7.30)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C08L101/14		C08L101/14	4J002
C08K 5/00		C08K 5/00	4J038
C08L 65/00		C08L 65/00	5G301
79/00		79/00	
C09D 5/00		C09D 5/00	D

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全17頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-10718 (P 2002-10718)

(22) 出願日 平成14年1月18日 (2002.1.18)

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 鶴澤 正志

神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 三

菱レイヨン株式会社化成品開発研究所内

(72) 発明者 齋藤 隆司

神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 三

菱レイヨン株式会社化成品開発研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性組成物、導電体形成方法及び静電塗装方法

(57) 【要約】

【課題】 導電性、成膜性に優れ、長期保存に置いても分離、凝集せず、簡便な方法で塗布、被覆可能、且つ増粘剤を用いて任意の粘度及び塗工膜厚に調整可能で、その際の乾燥性に優れている導電性組成物。

【解決手段】 スルホン酸基及び／またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマー、架橋剤、水、有機溶剤及び増粘剤を含有する導電性組成物、及び当該導電性組成物を基材の少なくとも一面に塗布または含浸する導電体の形成法、並びに当該導電体を形成した後に行う静電塗装方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スルホン酸基及び／またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマー (a)、架橋剤

(b)、水 (c1)、有機溶剤 (c2) 及び増粘剤

(d) を含有する導電性組成物。

【請求項2】 バインダーポリマー (e) を含むことを特徴とする請求項1記載の導電性組成物。

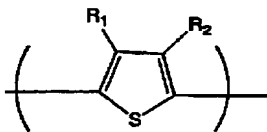
【請求項3】 界面活性剤 (f) を含むことを特徴とする請求項1または2に記載の導電性組成物。

【請求項4】 水 (c1) と有機溶剤 (c2) との混合比率が、水 (c1) : 有機溶剤 (c2) = 90 : 10 ~ 65 : 35 の範囲であることを特徴とする請求項1~3の何れか一項に記載の導電性組成物。

【請求項5】 表面張力が45mN/m以下であることを特徴とする請求項1~4の何れか一項に記載の導電性組成物。

【請求項6】 スルホン酸基及び／またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマー (a) が、

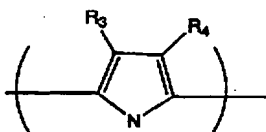
【化1】



(1)

(上記式中、 R_1 、 R_2 は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R_3SO_3^-$ 、 $-R_3SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R_5)_2$ 、 $-NHCOR_5$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR_5$ 、 $-OR_5$ 、 $-OCOR_5$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R_3COOH$ 、 $-COOR_3$ 、 $-COR_3$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R_3 は炭素数1~24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ R_1 、 R_2 のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R_3SO_3^-$ 、 $-R_3SO_3H$ 、 $-COOH$ 及び $-R_3COOH$ からなる群より選ばれた基である。)

【化2】

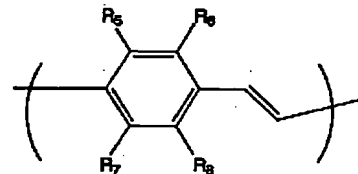


(2)

(上記式中、 R_3 、 R_4 は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R_3SO_3^-$ 、 $-R_3SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R_5)_2$ 、 $-NHCOR_5$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR_5$ 、 $-OR_5$ 、 $-OCOR_5$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R_3COOH$ 、 $-COOR_3$ 、 $-COR_3$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R_3 は炭素数1~24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ R_3 、 R_4 のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R_3SO_3^-$ 、 $-R_3SO_3H$ 、 $-COOH$ 及び $-R_3COOH$ からなる群より選ばれた基である。)

COR_5 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R_3COOH$ 、 $-COOR_3$ 、 $-COR_3$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R_3 は炭素数1~24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ R_3 、 R_4 のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R_3SO_3^-$ 、 $-R_3SO_3H$ 、 $-COOH$ 及び $-R_3COOH$ からなる群より選ばれた基である。)

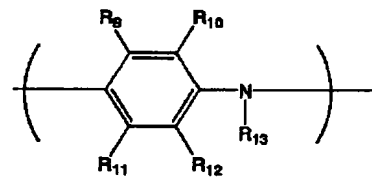
【化3】



(3)

(上記式中、 $R_5 \sim R_8$ は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R_3SO_3^-$ 、 $-R_3SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R_5)_2$ 、 $-NHCOR_5$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR_5$ 、 $-OR_5$ 、 $-OCOR_5$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R_3COOH$ 、 $-COOR_3$ 、 $-COR_3$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R_3 は炭素数1~24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ $R_5 \sim R_8$ のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R_3SO_3^-$ 、 $-R_3SO_3H$ 、 $-COOH$ 及び $-R_3COOH$ からなる群より選ばれた基である。)

【化4】

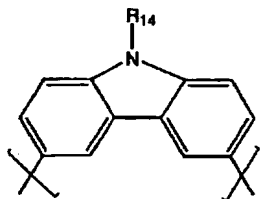


(4)

(上記式中、 $R_9 \sim R_{13}$ は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R_3SO_3^-$ 、 $-R_3SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R_5)_2$ 、 $-NHCOR_5$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR_5$ 、 $-OR_5$ 、 $-OCOR_5$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R_3COOH$ 、 $-COOR_3$ 、 $-COR_3$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R_3 は炭素数1~24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ $R_9 \sim R_{13}$ のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R_3SO_3^-$ 、 $-R_3SO_3H$ 、 $-COOH$ 及び $-R_3COOH$ からなる群より選ばれた基である。)

基である。)

【化5】



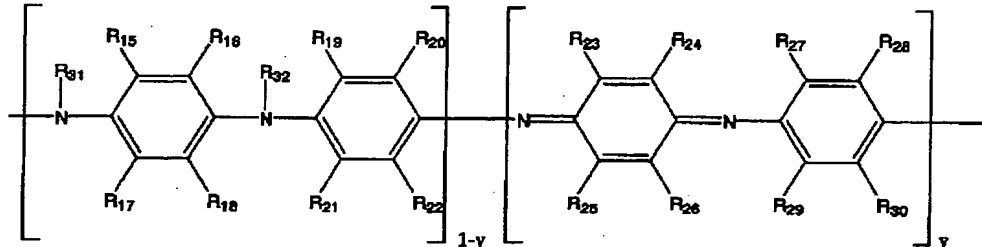
(5)

(上記式中、 R_{14} は $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}_{42}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}_{42}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 及び $-\text{R}_{10}$

$_{42}\text{COOH}$ からなる群より選ばれ、ここで、 R_{42} は炭素数1~24のアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基である。) からなる群より選ばれた少なくとも一種以上の繰り返し単位を、ポリマー全体の繰り返し単位の総数中に20~100%含有する水溶性導電性ポリマーであることを特徴とする請求項1~5の何れか一項に記載の導電性組成物。

【請求項7】 スルホン酸基及び/またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマー(a)が、

【化6】



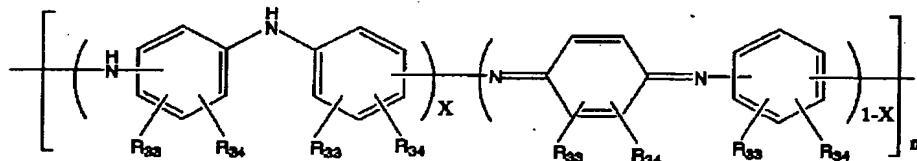
(6)

(上記式中、 y は $0 < y < 1$ の任意の数を示し、 $R_{15} \sim R_{32}$ は各々独立に、 H 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{N}(\text{R}_{35})_2$ 、 $-\text{NHCOR}_{35}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}^-$ 、 $-\text{SR}_{35}$ 、 $-\text{OR}_{35}$ 、 $-\text{OCOR}_{35}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{R}_{35}\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_{35}$ 、 $-\text{COR}_{35}$ 、 $-\text{CHO}$ 及び $-\text{CN}$ からなる群より選ばれ、ここで、 R_{35} は炭素数1~24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンま

たはアラルキレン基であり、 $R_{15} \sim R_{32}$ のうち少なくとも一つが $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}_{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 及び $-\text{R}_{35}\text{COOH}$ からなる群より選ばれた基である。) で表される繰り返し単位を、ポリマー全体の繰り返し単位の総数中に20~100%含むことを特徴とする請求項1~5の何れか一項に記載の導電性組成物。

【請求項8】 スルホン酸基及び/またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマー(a)が、

【化7】



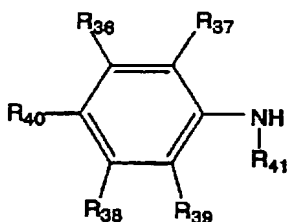
(7)

(上記式中、 R_{33} は、スルホン酸基、カルボキシル基、及びこれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩及び置換アンモニウム塩からなる群より選ばれた1つの基であり、 R_{34} はメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 iso -プロピル基、 n -ブチル基、 iso -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ドデシル基、テトラコシル基、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 iso -プロポキシ基、 sec -プロポキシ基、 $tert$ -プロポキシ基、ヘプトキシ基、ヘクソオキ

シ基、オクトキシ基、ドデコキシ基、テトラコソキシ基、フルオロ基、クロロ基及びブロモ基からなる群より選ばれた1つの基を示し、 X は $0 < X < 1$ の任意の数を示し、 n は重合度を示し3以上である。) であることを特徴とする請求項1~5の何れか一項に記載の導電性組成物。

【請求項9】 スルホン酸基及び/またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマー(a)が、

【化8】



(8)

(上記式中、 $R_{36} \sim R_{41}$ は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R_{35}SO_3^-$ 、 $-R_{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R_{35})_2$ 、 $-NHCOR_{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR_{35}$ 、 $-OR_{35}$ 、 $-OCOR_{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R_{35}COOH$ 、 $-COOR_{35}$ 、 $-COR_{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R_{35} は炭素数1~24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、 $R_{15} \sim R_{32}$ のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R_{35}SO_3^-$ 、 $-R_{35}SO_3H$ 、 $-COOH$ 及び $-R_{35}COOH$ からなる群より選ばれた基である。)で表される酸性基置換アニリン、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩及び/または置換アンモニウム塩を塩基性化合物を含む溶液中で酸化剤により重合させることにより得られた水溶性導電性ポリマーであることを特徴とする請求項1~5の何れか一項に記載の導電性組成物。

【請求項10】 スルホン酸基及び/またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマー(a)が、アルコキシ基置換アミノベンゼンスルホン酸、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩及び/または置換アンモニウム塩を塩基性化合物を含む溶液中で酸化剤により重合させることにより得られた水溶性導電性ポリマーであることを特徴とする請求項1~5の何れか一項に記載の導電性組成物。

【請求項11】 基材の少なくとも一面に請求項1~10何れか一項に記載の導電性組成物を塗布または含浸することを特徴とする導電体の形成方法。

【請求項12】 基材の少なくとも一面に請求項1~10何れか1項に記載の導電性組成物を塗布または含浸し導電体を形成した後に静電塗装を行うことを特徴とする静電塗装方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、スルホン酸基及び/またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマーを主成分とする導電性組成物及びそれを用いた導電体の形成方法と静電塗装方法に関する。本発明における水溶

性導電性ポリマーは、導電性組成物として優れた性能を有し、かつ溶媒、特に含水有機溶媒などに可溶なため基材表面に簡単に被覆することができ、その導電性組成物層は乾燥性、耐水性に優れ、均一塗膜の形成が可能であるため、各種帯電防止剤、電池、防食塗料、EMIシールド、化学センサー、表示素子、非線形材料、防食剤、接着剤、繊維、帯電防止塗料、導電性塗料、防食塗料、電着塗料、メッキプライマー、電気防食、電池の蓄電能力向上に適用可能である。帯電防止剤の具体的用途としては、包装材料、磁気カード、磁気テープ、磁気ディスク、写真フィルム、印刷材料、離形フィルム、ヒートシールテープ・フィルム、ICトレイ、ICキャリアテープ及びカバーテープなどが上げられる。また、静電塗装用の導電性プライマーとして用いた場合は上塗り塗料への適合性、静電塗装特性、付着性を向上させることができる。

【0002】

【従来の技術】 スルホン酸基やカルボキシル基などの酸性基を有する水溶性アニリン系導電性ポリマーは、その酸性基の親水性作用により水や有機溶剤に優れた溶解性を示すことから、種々の合成法が検討されており、またこれらの導電性ポリマーを主成分とする導電体の形成方法などが報告されている。(特開平7-196791号公報、特開平7-324132号公報、特開平8-41320号公報など)。しかしながら、これらのスルホン酸基やカルボキシル基を有する水溶性アニリン系導電性ポリマーは、水に対して溶解性を有するため、導電性高分子膜形成後の耐水性が不十分であり、耐水性が必要とする用途では適用できないという課題がある。また、耐水性を付与させるため高分子化合物を配合する試みがなされているが、十分に耐水性を付与することはできていない。

【0003】 これらの耐水性の付与に関する問題を解決する方法として、本発明者らは、スルホン酸基及び/またはカルボン酸基を有する水溶性導電性ポリマーと該ポリマーのスルホン酸基及び/またはカルボン酸基と反応することができる官能基を少なくとも2個以上有する化合物(架橋性化合物)を含む組成物(WO97/07167号公報)を提案した。しかし、フィルムや樹脂基材への塗工の場合は基材への影響を考慮すると架橋温度は常

温から100℃以下までが好ましいが、これらの組成物においては、架橋性化合物の架橋開始温度は100℃を超える高温を必要とするため、塗布可能な基材の種類が制限され、適用範囲が限定されてしまうという問題点がある。

【0004】さらに本発明者らはシランカップリング剤を含む組成物（特開2001-270999）を提案した。この組成物は室温での放置によっても耐水性を付与することが可能である。しかし、塗着膜厚や塗装特性のコントロールあるいは塗工の際のたれ防止の目的で増粘剤を添加した場合、溶媒の蒸発速度が著しく遅くなり、低温且つ短時間での耐水性付与が出来なくなると言う問題を有している。

【0005】一方、プラスチック等の絶縁物は美粧性及び耐久性向上のために塗料を塗装する場合があり、塗装手段としては静電塗装方式が一般に採用されている。絶縁物に静電塗装をする場合は、塗着効率及び美粧性を向上させるため、上塗り塗装に先立ち、あらかじめ絶縁物の表面を導電化しておくのが一般的である。

【0006】導電化の方法としては従来プラスチック中に予め導電性のフィラーを練り込んだ後に成形することによって、成型品に導電性を持たせる方法（特開昭59-19150号公報）が提案されているが、静電塗装に必要な導電性を付与するには、導電性のフィラーを多量に練り込む必要があり、良好な塗装外観を得ることは困難であり、また、リサイクルによる再使用が困難という問題もある。

【0007】また、上塗り塗料との密着性向上、静電塗装時の良好な付き回り性を得るために導電性プライマーと呼ばれる下塗り塗料を前処理として塗装する方法（特開昭57-180638号公報）が提案されている。この導電性プライマーには非導電体の表面を導電化するために、塗料中に導電性のフィラー、導電性添加剤を一般的に添加している。

【0008】導電性フィラーとして、導電性カーボン、銀、ニッケル、アルミニウム等を用いるプラスチック用導電性プライマー組成物（特開昭58-76266号公報、特開昭61-218639号公報、特開平2-120373号公報、特開平2-194071号公報）も提案されているが、該組成物は分散系のため、貯蔵中に導電性フィラーと樹脂成分とが分離、凝集するおそれがあり保存安定性が悪いと言う欠点がある。

【0009】また、これらの導電性プライマーは一般的に高価格であり、さらに静電塗装に必要な導電性を得るためには膜厚を厚くする必要もありコスト面で工業的に不適である。

【0010】導電性添加剤として安価な界面活性剤を用いる方法（特開平3-4970号公報）も提案されているが、界面活性剤を使用する場合、塗装環境によって導電性が変化し、特に湿度の低い環境下では導電性が低下

し、静電塗装が不安定になるおそれがある。

【0011】これらの諸々の問題を解決する方法として、本発明者等はスルホン酸基及び／またはカルボキシル基を有する水溶性アニリン系導電性ポリマーを主成分とする静電塗装用導電性プライマー組成物及び該組成物を用いた静電塗装方法を提案した（特開平10-147748号公報）。この組成物は、水溶性で簡便な方法で塗膜可能であり導電性に優れ、静電塗装効果の点でも優れている。しかしながら該発明で用いられている導電性ポリマーは水溶性であるため、帯電防止膜として十分な耐水性を有しておらず、上塗りとして水系のベースコートを用いた場合には導電性ポリマーの色がベースコートに混ざってしまうという課題点を有している。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の種々の課題を解決するためになされたものであり、スルホン酸基やカルボキシル基を有する導電性ポリマー自体の特性を損なわず、導電性、成膜性に優れ、長期保存に置いても分離、凝集せず、簡便な方法で塗布、被覆可能、且つ増粘剤を用いて任意の粘度及びいかなる塗布方法においても均一塗膜の形成が可能で、その際の乾燥性に優れている導電性組成物を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の課題を解決するために鋭意検討した結果、スルホン酸基及び／またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマー、架橋剤、水、有機溶剤及び増粘剤を含有する導電性組成物が、あらゆる塗工方法に適し、且つ任意の膜厚で塗装が可能で、基材上での塗料のたれが生じにくく、さらに乾燥性に優れ、耐水性、成膜性、透明性、導電性等に優れた導電性組成物層を形成できること、更にはこれに界面活性剤を含有させることにより導電性組成物の基材への塗布性が著しく向上し、基材上でのはじきを防止でき、均一な塗膜を形成することが可能となり乾燥性に加え、外観も向上した極めて優れた導電体が形成できることを見出し本発明に到達したものである。

【0014】すなわち、本発明の第1は、スルホン酸基及び／またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマー（a）、架橋剤（b）、水（c1）、有機溶剤（c2）及び、増粘剤（d）を含有する導電性組成物である。導電性組成物は更にバインダーポリマー（e）及び／または界面活性剤（f）を含むことにより性能の向上がはかれる。

【0015】本発明の第二は、前記導電性組成物を基材の少なくとも一面に塗布または含浸することを特徴とする導電体の形成方法に関する。

【0016】本発明の第三は、前記導電性組成物を基材の少なくとも一面に塗布または含浸し導電体を形成した後に静電塗装を行うことを特徴とする静電塗装方法に関する。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の導電性組成物について詳細に説明する。

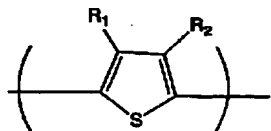
【0018】本発明で用いる水溶性導電性ポリマー

(a) は、スルホン酸及び／またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマーであれば、特に限定されないが、例えば、特開昭61-197633号公報、特開昭63-39916号公報、特開平01-301714号公報、特開平05-504153号公報、特開平05-503953号公報、特開平04-32848号公報、特開平04-328181号公報、特開平06-145386号公報、特開平06-56987号公報、特開平05-226238号公報、特開平05-178989号公報、特開平06-293828号公報、特開平07-118524号公報、特開平06-32845号公報、特開平06-87949号公報、特開平06-256516号公報、特開平07-41756号公報、特開平07-48436号公報、特開平04-268331号公報に示された水溶性導電性ポリマーが好ましく用いられる。

【0019】具体的には無置換及び置換されたフェニレンビニレン、ビニレン、チエニレン、ピロリレン、フェニレン、イミノフェニレン、イソチアナフテン、フリレン及びカルバゾリレンからなる群より選ばれた少なくとも1種以上を繰り返し単位として含むπ共役系高分子の骨格または該高分子中の窒素原子上に、スルホン酸基及び／またはカルボキシル基、あるいはスルホン酸基及び／またはカルボキシル基で置換されたアルキル基またはエーテル結合を含むアルキル基を有している水溶性導電性ポリマーが挙げられる。この中でも特にチエニレン、ピロリレン、イミノフェニレン、フェニレンビニレン、カルバゾリレン、イソチアナフテンを含む骨格を有する水溶性導電性ポリマーが好ましく用いられる。

【0020】好ましい水溶性導電性ポリマーは、

【化9】



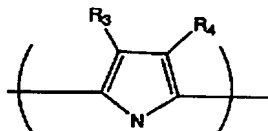
(1)

(上記式中、 R_1 、 R_2 は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R_{35}SO_3^-$ 、 $-R_{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R_{35})_2$ 、 $-NHCOR_{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR_{35}$ 、 $-OR_{35}$ 、 $-OCOR_{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R_{35}COOH$ 、 $-COOR_{35}$ 、 $-COR_{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R_{35} は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、

かつ R_1 、 R_2 のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R_{35}SO_3^-$ 、 $-R_{35}SO_3H$ 、 $-COOH$ 及び $-R_{35}COOH$ からなる群より選ばれた基である。)

【0021】

【化10】

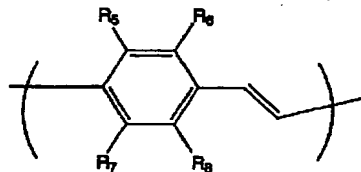


(2)

(上記式中、 R_3 、 R_4 は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R_{35}SO_3^-$ 、 $-R_{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R_{35})_2$ 、 $-NHCOR_{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR_{35}$ 、 $-OR_{35}$ 、 $-OCOR_{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R_{35}COOH$ 、 $-COOR_{35}$ 、 $-COR_{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R_{35} は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ R_3 、 R_4 のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R_{35}SO_3^-$ 、 $-R_{35}SO_3H$ 、 $-COOH$ 及び $-R_{35}COOH$ からなる群より選ばれた基である。)

【0022】

【化11】

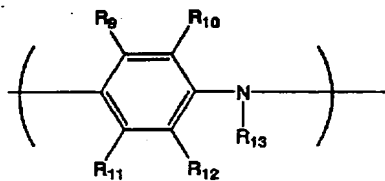


(3)

(上記式中、 $R_5 \sim R_8$ は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R_{35}SO_3^-$ 、 $-R_{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R_{35})_2$ 、 $-NHCOR_{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR_{35}$ 、 $-OR_{35}$ 、 $-OCOR_{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R_{35}COOH$ 、 $-COOR_{35}$ 、 $-COR_{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R_{35} は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ $R_5 \sim R_8$ のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R_{35}SO_3^-$ 、 $-R_{35}SO_3H$ 、 $-COOH$ 及び $-R_{35}COOH$ からなる群より選ばれた基である。)

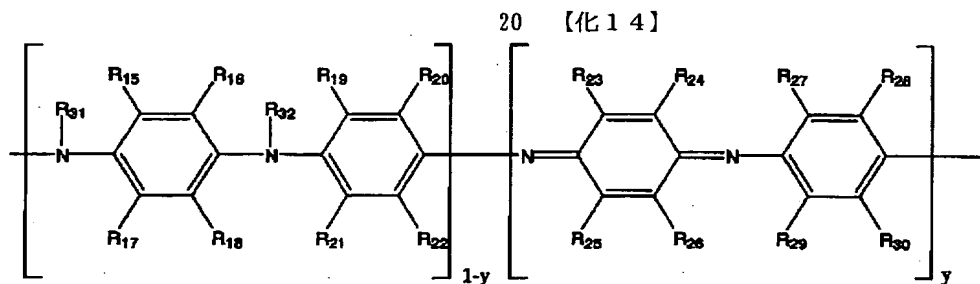
【0023】

【化12】



(4)

(上記式中、 $R_9 \sim R_{13}$ は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R_{35}SO_3^-$ 、 $-R_{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R_{35})_2$ 、 $-NHCOR_{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR_{35}$ 、 $-OR_{35}$ 、 $-OCOR_{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R_{35}COOH$ 、 $-COOR_{35}$ 、 $-COR_{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R_{35} は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ $R_9 \sim R_{13}$ のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R_{35}SO_3^-$ 、 $-R_{35}SO_3H$ 、 $-COOH$ 及び $-R_{35}COOH$ からなる群より選ばれた基である。)

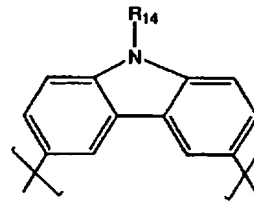


(6)

(上記式中、 y は $0 < y < 1$ の任意の数を示し、 $R_{15} \sim R_{32}$ は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R_{35}SO_3^-$ 、 $-R_{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R_{35})_2$ 、 $-NHCOR_{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR_{35}$ 、 $-OR_{35}$ 、 $-OCOR_{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R_{35}COOH$ 、 $-COOR_{35}$ 、 $-COR_{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R_{35} は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、 $R_{15} \sim R_{32}$ のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R_{35}SO_3^-$ 、 $-R_{35}SO_3H$ 、 $-COOH$ 及び $-R_{35}COOH$ からなる群より選ばれた基である。)で表される繰り返し単位を、ポリマー全体の繰り返し単位の総数中に2

【0024】

【化13】



(5)

(上記式中、 R_{14} は $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R_{42}SO_3^-$ 、 $-R_{42}SO_3H$ 、 $-COOH$ 及び $-R_{42}COOH$ からなる群より選ばれ、ここで、 R_{42} は炭素数1～24のアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基である。)からなる群より選ばれた少なくとも一種以上の繰り返し単位を、ポリマー全体の繰り返し単位の総数中に20～100%含有する水溶性導電性ポリマーである。

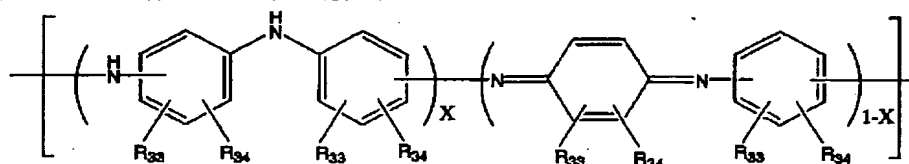
【0025】これらの水溶性導電性ポリマーのうち、下記一般式(6)で示される水溶性導電性ポリマーが更に好ましく用いられる。

【化14】

0～100%含有する水溶性導電性ポリマーである。ここでポリマーの繰り返し単位の総数に対するスルホン酸基及び/またはカルボキシル基を有する繰り返し単位の含有量が50%以上の水溶性導電性ポリマーは、溶解性が非常に良好なため、好ましく用いられ、より好ましくは70%以上、更に好ましくは90%以上、特に好ましくは100%のポリマーが用いられる。

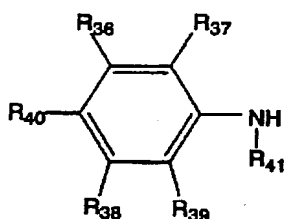
【0026】また、芳香環に付加する置換基は、導電性及び溶解性の面から電子供与性基が好ましく、具体的にはアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基等が好ましく、特にアルコキシ基を有する水溶性導電性ポリマーが最も好ましい。これらの組み合わせの中で最も好ましい水溶性導電性ポリマーの一般式(7)を下記に示す。

【化15】



(7)

(上記式中、 R_{33} は、スルホン酸基、カルボキシル基、及びこれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩及び置換アンモニウム塩からなる群より選ばれた1つの基であり、 R_{34} はメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i so-プロピル基、 n -ブチル基、 i so-ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ドデシル基、テトラコシル基、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i so-プロポキシ基、 sec -プロポキシ基、 $tert$ -プロポキシ基、ヘプトキシ基、ヘクソオキシ基、オクトキシ基、ドデコキシ基、テトラコソキシ基、フルオロ基、クロロ基及びブロモ基からなる群より選ばれた1つの基を示し、 X は $0 < X < 1$ の任意の数を



(上記式中、 $R_{35} \sim R_{41}$ は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R_{35}SO_3^-$ 、 $-R_{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R_{35})_2$ 、 $-NHCOR_{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR_{35}$ 、 $-OR_{35}$ 、 $-OCOR_{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R_{35}COOH$ 、 $-COOR_{35}$ 、 $-COR_{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R_{35} は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、 $R_{35} \sim R_{39}$ のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R_{35}SO_3^-$ 、 $-R_{35}SO_3H$ 、 $-COOH$ 及び $-R_{35}COOH$ からなる群より選ばれた基である。)で表される酸性基置換アニリン、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩及び/または置換アンモニウム塩を塩基性化合物を含む溶液中で酸化剤により重合させることにより得られた水溶性導電性ポリマーが用いられる。

【0028】特に好ましい水溶性導電性ポリマーとしては、アルコキシ基置換アミノベンゼンスルホン酸、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩及び/または置換アンモニウム塩を塩基性化合物を含む溶液中で酸化剤により重合させることにより得られた水溶性導電性ポリマーが用いられる。

【0029】本発明で用いる水溶性導電性ポリマーに含有される酸性基は、導電性向上の観点から少なくともその一部が遊離酸型であることが望ましい。また、本発明で用いる水溶性導電性ポリマーの質量平均分子量は、 G

示し、 n は重合度を示し3以上、5000以下である。)ここで R_{33} は、少なくともその一部が、フリーのスルホン酸基及び/またはカルボキシル基であることが導電性向上の点から好ましい。

【0027】本発明で用いる水溶性導電性ポリマーは化学重合または電解重合などの各種合成法によって得られるポリマーを用いることができるが、例えば本発明者らが提案した特開平7-196791号公報、特開平7-324132号公報に記載の合成方法が好ましく適用される。すなわち下記一般式(8)、

【化16】

(8)

PCのポリエチレングリコール換算で、2000以上、300万以下のものが導電性、成膜性及び膜強度に優れており好ましく用いられ、質量平均分子量3000以上、100万以下のものがより好ましく、5000以上、50万以下のものが最も好ましい。

【0030】本発明の必須構成成分である架橋剤(b)としては、スルホン酸基及び/又はカルボン酸基と反応することができる官能基を2個以上有する化合物であれば特に限定されないが、例えばアクリル基、ビニル基、エポキシ基、イソシアネート基、オキサゾリン基、シラノール基、酸クロリド基、カルボキシル基、アミノ基、水酸基、メルカプト基などの反応性基及び通常の下では保護されていて反応しないが、加熱、pH調整などの処理により、上記反応性基に変換する潜伏性の反応性基などから選ばれた反応性基を分子内に2個以上有する化合物である。このような化合物としては、多官能ビニル化合物、多官能アクリル化合物、多官能エポキシ化合物、多官能イソシアネート化合物、多官能オキサゾリン化合物、多官能カルボン酸化合物、多官能アミン化合物、多官能ヒドロキシ化合物、多官能メルカプト化合物、シランカップリング剤等が挙げられる。

【0031】多官能エポキシ化合物としては、ビスフェノールA系エポキシ樹脂、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリグリシジルトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、トリメチロールプロパ

ンポリグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ビスフェノール-S-ジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、アジピン酸グリシジルエステル、o-フタル酸グリシジルエステル、ジプロモノネオペンチルグリ

【0032】多官能イソシアネート化合物としては、分子中にイソシアネート基を二つ以上、好ましくは3または4個含有するものを使用することができる。具体的には、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、水素化ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニレンジイソシアネート等の芳香族系のイソシアネート化合物や、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族系のイソシアネート化合物、およびこれらのアダクト体、ビウレット体、イソシアヌレート体等があげられる。

【0033】多官能ビニル化合物としては、例えば、ポリブタジエン、イソブレン等が挙げられる。

【0034】多官能アクリル化合物としては、具体的には、ビスフェノールF EO変性(4モル)ジアクリレート(M-208)、ビスフェノールA EO変性(4モル)ジアクリレート(M-210)、イソシアヌル酸EO変性ジアクリレート(M-215)、トリプロピレングリコールジアクリレート(M-220)、ポリプロピレングリコールジアクリレート(nは約7、PPG#400、M-225)、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート(M-233)、ポリエチレングリコールジアクリレート(nは約4、PPG#200、M-240)、ポリエチレングリコールジアクリレート(nは約9、PPG#400、M-245)、ポリエチレングリコールジアクリレート(nは約13~14、PPG#600、M-260)、ポリプロピレングリコールジアクリレート(nは約12、M-270)、ペンタエリスリトールトリアクリレート(M-305)、トリメチロールプロパントリアクリレート(M-309)、トリメチロールプロパンEO変性(3モル)トリアクリレート(M-310)、イソシアヌル酸EO変性トリアクリレート(M-315)、トリメチロールプロパンEO変性(6モル)トリアクリレート(M-3

20)、トリメチロールプロパンEO変性(3モル)トリアクリレート(M-350)、トリメチロールプロパンEO変性(6モル)トリアクリレート(M-360)、ジペンタエリスリトールペンタおよびヘキサアクリレート(M-400)、ジトリメチロールプロパントラアクリレート(M-408)、ペンタエリスリトールテトラアクリレート(M-450)、ウレタンアクリレート(M-1100)、ポリエステルアクリレート(M-7000シリーズ、M-8000シリーズ、M-7100、M-8060)が挙げられる。

【0035】多官能オキサゾリン化合物としては、例えば、エポクロス(商品名、日本触媒(株)製)等が挙げられる。

【0036】多官能カルボン酸化合物としては、例えば、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、トリメシン酸等が挙げられる。

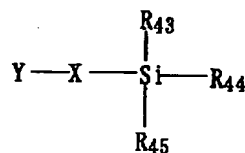
【0037】多官能アミン化合物としては、例えば、バーサミン、バーサミド(商品名、ヘンケルジャパン(株)製)のようなポリアミンまたはポリアミドアミン化合物、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等が挙げられる。

【0038】多官能ヒドロキシ化合物としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリカーボネートジオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

【0039】多官能メルカプト化合物としては、例えば、トリビニルシクロヘキサ変性トリメチレンジオール等が挙げられる。

【0040】架橋剤の内、下記一般式(9)で示されるシランカップリング剤が最も好ましく用いられる。

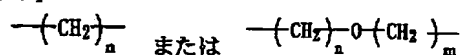
【化17】



(9)

(上記式中、 R_{43} 、 R_{44} 、 R_{45} は各々独立に、水素、炭素数1~6の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1~6の直鎖または分岐のアルコキシ基、アミノ基、アセチル基、フェニル基、ハロゲン基よりなる群から選ばれた基である。Xは

【化18】



を示し、n及びmは0~6までの数である。Yは水酸基、チオール基、ビニル基、アミノ基、エポキシ基よりなる群から選ばれた基である。) 具体的にはエポキシ基を持つものとしてはγ-グリシジルオキシプロピルトリ

メトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等、アミノ基を持つものとしては γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 β -アミノエチルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロポキシプロピルトリメトキシシラン等、チオール基を持つものとしては γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 β -メルカプトエチルメチルジメトキシシラン等、水酸基を持つものとしては β -ヒドロキシエトキシエチルトリエトキシシラン、 γ -ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。なお、架橋剤 (b) は 2 種類以上用いても何ら問題はない。

【0041】本発明の導電性組成物は溶媒として水 (c1) 及び有機溶剤 (c2) を必須成分とする。有機溶剤 (c2) は、水溶性導電性ポリマー (a)、架橋剤

(b) を溶解または分散するものであれば特に限定されないが、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、プロピルアルコール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、エチルイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、エチレングリコール、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールモノ- n -プロピルエーテル等のエチレングリコール類、プロピレングリコール、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル等のプロピレングリコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、 N -メチルピロリドン、 N -エチルピロリドン等のピロリドン類、乳酸メチル、乳酸エチル、 β -メトキシイソ酪酸メチル、 α -ヒドロキシイソ酪酸メチル等のヒドロキシエステル類、アセトニトリル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等が挙げられ、中でも乾燥性の観点から水溶性の非プロトン性溶媒が好ましく、具体的にはケトン類、エチレングリコール類、プロピレングリコール類、ヒドロキシエステル類、アセトニトリル、テトラヒドロフラン等が用いられ特に好ましくはアセトン、メチルエチルケトン、エチルイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類である。なお、有機溶剤 (c2) は 2 種類以上用いても何ら問題はない。

【0042】本発明の導電性組成物の溶媒となる水 (c1) と有機溶剤 (c2) の混合比率は、水 (c1) : 有機溶剤 (c2) = 90 : 10 ~ 65 : 35 の範囲であることが好ましく、更に好ましくは水 (c1) : 有機溶剤 (c2) = 85 : 15 ~ 65 : 35 である。このような、有機溶剤の混合比率範囲の時に導電性組成物を塗布または含浸させた後の乾燥性、平坦性が特に良好であり、また、得られた導電体の耐水性、導電性も良好である。

【0043】さらに本発明の必須成分である増粘剤

(d) としては、水に溶解または分散する物であれば特に限定はされないが、アルギン酸ナトリウム等のアルギン酸塩類、アルギン酸プロピレングリコールエステル等のアルギン酸エステル類、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース類、グアガム、ローカストビーンガム等の多糖類、ゼラチン、カゼイン等の動物性タンパク質類、可溶性デンプン類、特開昭 52-25840 号公報及び特開昭 58-213074 号公報に代表されるウレタン系増粘剤、特開平 9-67562 に代表されるウレタン会合増粘剤や無ウレタン非イオン性会合増粘剤等が好ましく用いられる。なお、増粘剤 (d) は 2 種類以上用いても何ら問題はない。

【0044】本発明ではスルホン酸基及び/またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマー (a)、架橋剤 (b)、水 (c1)、有機溶剤 (c2) 及び増粘剤 (d) の必須成分を含む導電性組成物に更にバインダーポリマー (e) を併用することができる。バインダーポリマー (e) を併用した導電性組成物は得られる導電体の強度、基材密着性、強度が著しく向上する。本発明に用いられるバインダーポリマー (e) は、水に溶解または分散可能であれば特に限定されるものではないが、具体的には水溶性高分子化合物または水系でエマルジョンを形成する高分子化合物が用いられ、特にアニオン基を有する高分子化合物が好ましく用いられる。

【0045】水溶性高分子化合物の具体例としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール等のポリビニルアルコール類、ポリアクリルアミド、ポリアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸等のポリアクリルアミド類、ポリビニルピロリドン類、水溶性アルキッド樹脂、水溶性メラミン樹脂、水溶性尿素樹脂、水溶性フェノール樹脂、水溶性エポキシ樹脂、水溶性ポリブタジエン樹脂、水溶性アクリル樹脂、水溶性ウレタン樹脂、水溶性アクリル/スチレン樹脂、水溶性酢酸ビニル/アクリル共重合樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、水溶性スチレン/マレイン酸共重合樹脂、水溶性フッ素樹脂及びこれらの共重合体等が挙げられる。

【0046】水系でエマルジョンを形成する高分子化合物の具体例としては、水系アルキッド樹脂、水系メラミン樹脂、水系尿素樹脂、水系フェノール樹脂、水系エポキシ樹脂、水系ポリブタジエン樹脂、水系アクリル樹脂、水系ウレタン樹脂、水系アクリル/スチレン樹脂、水系酢酸ビニル/アクリル共重合樹脂、水系ポリエステル樹脂、水系スチレン/マレイン酸共重合樹脂、水系フッ素樹脂、水系塩素化ポリオレフィン樹脂及びこれらの共重合体等が挙げられる。本発明の導電性組成物をプラスチックに塗布する場合には、水系アクリル樹脂、水系ウレタン樹脂および水系塩素化ポリオレフィン樹脂のう

ちの1種または2種以上を混合して使用することが好ましい。

【0047】また、本発明ではスルホン酸基及び／またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマー

(a)、架橋剤(b)、水(c1)、有機溶剤(c2)及び増粘剤(d)の必須成分を含む導電性組成物に、必要によって界面活性剤(f)を併用することができる。

界面活性剤(f)を併用した導電性組成物は基材への塗布性が著しく向上し、表面張力の小さい例えばプラスチック基材へ塗布した場合のはじきを抑制し塗膜の均一性が向上する。本発明に用いられる界面活性剤としては水に溶解または分散する物で有れば特に限定はされない

が、アニオン系、カチオン系、ノニオン系界面活性剤が

用いられる。ノニオン系界面活性剤として、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル等のポリオキシアルキレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル類；ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリオレート等のソルビタン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート等のポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート等のポリオキシアルキレン脂肪酸エステル類；オレイン酸モノグリセリド、ステアリン酸モノグリセリド等のグリセリン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレン・ポリプロピレン・ブロックコポリマー；等を挙げることができる。アニオン系界面活性剤として、例えば、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム等の脂肪酸塩類；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルアリールスルホン酸塩類；ラウリル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸エステル塩類；モノオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルスルホコハク酸ナトリウム等のアルキルスルホコハク酸エステル塩及びその誘導体類；ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類；ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ソーダ等のポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテル硫酸エステル塩類；等を挙げることができる。カチオン系界面活性剤として、例えば、ラウリルアミンアセテート等のアルキルアミン塩；ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロリド等の第4級アンモニウム塩；ポリオキシエチルアルキルアミン；等を挙げることができる。なお、界面活性剤(f)は2種類以上用いても何ら問題はない。

【0048】また、本発明の導電性組成物中の不揮発残分は導電性組成物100質量部に対して1～25質量部

が好ましい。ここで不揮発残分が1質量部未満の場合、成膜性、平坦性が著しく低下し、一方20質量部を超えると塗料の粘度が経時的に変化し塗膜の平坦性が悪化する傾向がある。

【0049】スルホン酸基及び／またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマー(a)の使用割合は、溶媒である水(c1)と有機溶剤(c2)の混合物100質量部に対して成分(a)が好ましくは0.01～20質量部であり、特に好ましくは0.1～15質量部である。この使用割合の時に特に導電性の向上が大きく、これを越えても導電性はピークに達して大きく増加しない。

【0050】また、架橋剤(b)の使用割合は、溶媒である水(c1)と有機溶剤(c2)の混合物100質量部に対して成分(b)が好ましくは0.001～20質量部であり、特に好ましくは0.01～15質量部である。この使用割合の時に特に耐水性が充分付与できる。

【0051】また、増粘剤(d)の使用割合は、溶媒である水(c1)と有機溶剤(c2)の混合物100質量部に対して成分(d)が好ましくは0.1～20質量部であり、特に好ましくは0.5～15質量部である。この使用割合の時に特に増粘効果が十分に発揮され、且つゲル化などの不都合もない。

【0052】また、バインダーポリマー(e)の使用割合は、溶媒である水(c1)と有機溶剤(c2)の混合物100質量部に対して成分(e)が好ましくは0.1～400質量部であり、特に好ましくは0.5～300質量部である。この使用割合の時に特に成膜性、成形性、強度、導電性が優れる。

【0053】また、界面活性剤(f)の使用割合は、溶媒である水(c1)と有機溶剤(c2)の混合物100質量部に対して成分(f)が好ましくは0.001～10質量部であり、特に好ましくは0.001～7質量部である。この使用割合の時に特に基材への塗布性の向上幅が大きく、耐水性、乾水性も良好である。

【0054】本発明の導電性組成物の表面張力は基材への塗布性と乾燥性を向上させるために45mN/m以下が好ましく、さらに好ましくは40mN/m以下である。表面張力の下限は特に限定されないが、通常は10mN/m以上、好ましくは20mN/m以上である。ここで、表面張力があまり大きすぎる場合、基材への塗布性が悪く塗膜の膜厚が中心部に比べ隅の部分が厚くなり乾燥性、耐水性、上塗り塗料の付着性等が低下することがある。

【0055】さらに本発明に用いられる導電性組成物には、必要に応じて、染料、顔料、可塑剤、分散剤、塗面調整剤、コロイダルシリカ、流動性調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、保存安定剤、接着助剤、導電性補助剤、消泡剤などの公知の各種物質を添加して用いることができる。

【0056】本発明において導電性組成物を塗布または含浸する基材としては、高分子化合物、プラスチック、木材、紙材、セラミックス及びそのフィルム、発泡体、多孔質膜、エラストマーなど、ガラス板、金属基材及び、金属基材の少なくとも1面に高分子化合物、プラスチックを積層させた基材などが用いられる。例えば高分子化合物、プラスチック及びフィルムとしては、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリスチレン、ABS樹脂、AS樹脂、メタクリル樹脂、ポリブタジエン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリフッ化ビニリデン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアラミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルニトリル、ポリアミドイミド、ポリエーテルサルホン、ポリサルホン、ポリエーテルイミド、ポリブチレンテレフタレート、ポリウレタン、そのフィルム、発泡体及びエラストマーなどがある。これらの高分子フィルムは、少なくともその一つの面上に透明導電性高分子膜を形成させるため、該高分子膜の密着性を向上させる目的で上記フィルム表面をコロナ表面処理またはプラズマ処理してもよい。

【0057】本発明の導電性組成物は、一般の塗工に用いられる方法によって基材の表面に加工される。例えばグラビアコーター、ロールコーター、カーテンフローコーター、スピンコーター、バーコーター、リバースコーター、キスコーター、ファンテンコーター、ロッドコーター、エアドクターコーター、ナイフコーター、ブレードコーター、キャストコーター、スクリーンコーター等の塗布方法、エアスプレー等のスプレーコーティング噴霧方法、ディップ等の浸漬方法等が用いられる。

【0058】導電性組成物を塗布し導電体を形成する際の処理は、加熱処理することが好ましい。加熱処理により水(c1)、成分(c2)が蒸発し、成分(b)と成分(a)の架橋反応が更に促進して、耐水性をより短時間で付与できる。加熱処理温度は、常温から250℃以下、好ましくは50℃～150℃の加熱が好ましい。250℃より高いと水溶性導電性ポリマー(a)自体が分解してしまい導電性は著しく低下する。

【0059】導電性組成物の塗布膜厚は、乾燥膜厚で0.1～100μmの範囲が好ましく、更に好ましくは1～10μmの範囲で適用される。

【0060】次に、本発明における導電体を用いて静電塗装を行う際の静電塗装条件としては、特に制約される物ではないが、印加電圧は、-40kV～-100kVまたは+40～+100kVの範囲が好ましく、極間距離は50～300mm、吹き出し量は50～300g/分の範囲が好ましい。

【0061】

【実施例及び比較例】本発明を実施例を挙げて更に詳細

に説明するが、以下の実施例は本発明の範囲を限定するものではない。

【0062】導電性重合体の製造

(製造例1、導電性重合体(A-1))

ポリ(2-スルホ-5-メトキシ-1,4-イミノフェニレン)の合成

2-アミノアニソール-4-スルホン酸100mmolを25℃で4mol/Lのアンモニア水溶液に攪拌溶解し、ペルオキソ二硫酸アンモニウム100mmolの水溶液を滴下した。滴下終了後、25℃で12時間更に攪拌した後に反応生成物を濾別洗浄後乾燥し、重合体粉末15gを得た。この重合体の体積抵抗値は9.0Ω・cmであった。

【0063】(製造例2、導電性重合体(A-2))

ポリ(2-スルホ-1,4-イミノフェニレン)の合成
m-アミノベンゼンスルホン酸100mmolを25℃で4mol/Lのトリメチルアミン水溶液に攪拌溶解し、ペルオキソ二硫酸アンモニウム100mmolの水溶液を滴下した。滴下終了後25℃で12時間更に攪拌したのち、反応生成物を濾別洗浄後乾燥し、重合体粉末10gを得た。このものの体積抵抗値は12.0Ω・cmであった。

【0064】(製造例3、導電性重合体(A-3))

スルホン化ポリアニリンの合成

ポリ(2-スルホ-1,4-イミノフェニレン)を既知の方法「J. Am. Chem. Soc., (1991), 113, 2665-2666」に従って合成した。得られた重合体のスルホン酸含有量は、芳香環に対して52%であった。また、このものの体積抵抗値は50Ω・cmであった。

【0065】(製造例4、導電性重合体(A-4))

ポリ(アニリンプロパンスルホン酸)の合成

ポリ(アニリンプロパンスルホン酸)を既知の方法「J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1990), 180」に従って合成した。

【0066】(製造例5、導電性重合体(A-5))

ポリ(3-チオフェン-β-エタンスルホン酸)の合成
ポリ(3-チオフェン-β-エタンスルホン酸)を既知の方法「第39回高分子学会予稿集, 1990, 561」に従って合成した。

【0067】導電性組成物1-15

上記製造例にて合成した水溶性導電性ポリマー(a)、架橋剤(b)、増粘剤(d)バインダーポリマー(e)及び界面活性剤(f)を水と有機溶剤(c)に室温にて溶解して導電性組成物を調製した。それぞれの種類及び質量部は表-1に示すとおりである。

【0068】

【表1】

導電性組成物	成分 (a)	成分 (b)	水 (c1)	成分 (c2)	成分 (d)	成分 (e)	成分 (f)
1	A-1 3	B-1 1.5	65	C-1 35	D-1 3	—	—
2	A-1 1	B-1 1.5	65	C-2 35	D-1 3	E-1 9	—
3	A-1 1	B-2 0.3	70	C-2 30	D-1 3	E-1 9	F-1 0.1
4	A-1 5	B-2 2	70	C-2 30	D-1 3	—	F-1 0.1
5	A-2 2	B-2 1	80	C-3 20	D-2 2	E-2 8	F-2 0.5
6	A-3 5	B-2 3	80	C-1 20	D-2 2	—	—
7	A-4 8	B-1 2	85	C-4 15	D-3 3	E-3 7	—
8	A-5 1	B-2 0.5	85	C-3 15	D-1 5	E-1 7 E-2 2	F-1 0.05
9	A-1 2	B-2 0.8	85	C-2 15	D-1 4	E-1 14 E-3 4	F-1 0.05 F-2 0.05
10	A-1 1.5	B-2 0.5	80	C-4 10	D-2 2	E-3 13.5	F-2 0.1
11	A-1 3	B-1 1.5	100	—	D-1 3	—	—
12	A-2 1	B-2 1.5	100	—	D-2 3	E-1 9	—
13	A-3 1	B-1 0.5	100	—	D-3 2	E-2 9	F-2 0.3
14	A-4 5	B-1 2	100	—	—	—	F-1 0.05
15	A-5 5	B-2 2	0	C-4 100	D-1 3	—	—

表中略語の説明

B-1: γ -グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン

B-2: γ -グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン

C-1: アセトン

C-2: メチルエチルケトン

C-3: メチルイソブチルケトン

C-4: メタノール

D-1: 旭電化社製ウレタン会合型増粘剤 アデカノー 30
ルUH-420

D-2: 旭電化社製ウレタン会合型増粘剤 アデカノー
ルUH-720

D-3: ヒドロキシエチルセルロース

E-1: 東洋化成社製塩素化ポリオレフィンエマルシ
オン ハードレンEH-202

E-2: 旭電化社製ウレタンエマルション アデカポン
タイターUX-232

E-3: 三菱レイヨン社製アクリルエマルション ダイ
ヤナールMX-1845

F-1: 花王社製アニオン界面活性剤 ペレックスOT
-P

F-2: 花王社製ノニオン系界面活性剤 エマルゲン4
085

【0069】評価方法

① 上記導電性組成物を調整後、25℃における表面張
力を測定した。

② 上記導電性組成物を調整後、25℃における粘度を
測定した。

③ 上記導電性組成物を床に45度の角度で立てかけた 50

基材(100mm×100mm×5mm)にスプレー塗
装により任意の設定膜厚になるように塗装し80℃オー
ブンで乾燥を行い導電体を形成し、その際の重量変化を
観察し、恒量乾燥時間を測定した。

④ 上記導電体の中心部、及び4隅(上右、上左、下
右、下左)、計5カ所の乾燥膜厚を測定した。

⑤ 上記導電性組成物を塗工基板(100mm×100
mm×5mm)にスプレー塗装により塗装し、1分間の
セッティング後に80℃で3分間乾燥させ導電体を形成
させ試験板とし、導電性組成物の塗布状態を目視観察及
び、表面抵抗値を測定した。

⑥ ⑤で作成した試験板を室温の水に24時間浸漬し耐
水性試験を行った。

⑦ ⑤で作成した試験板と冷延鋼板とを並べ、同時に両
者に上塗塗料をベル型静電塗装機(電圧-90KV)
で、試験板での乾燥膜厚が20 μ mとなるように白色ア
クリル樹脂系水性上塗塗料「アレスアクアグロス」(関
西ペイント社製)を静電塗装し、100℃で20分間乾
燥させた。このようにして形成した上塗り塗膜の塗着効
率、上塗り塗装した際の塗面外観、塗色の目視感につい
て評価した。これらの結果を表-2、3に示す。

【0070】・表面張力

表面張力の測定には吊環法を用いた。

・粘度

粘度の測定にはB型粘度計を用いた。

・恒量乾燥時間

恒量乾燥時間の測定には化学天秤を用い、重量変化率が
1%以内になった時間を恒量乾燥時間とした。

・乾燥膜厚

膜厚の測定には接触式膜厚計を用いた。

- 導電性組成物の塗布状態

- : はじき無し、

- △: 塗膜の一部がはじきを生じる

- ×: 塗膜全面にはじきが生じる

- 表面抵抗値

表面抵抗値の測定には2端子法(電極間距離: 20mm)を用いた。

- 耐水性

耐水試験後の塗膜状態

- : 表面状態変化無し

- △: 塗膜が膨潤した

- ×: 塗膜が剥離した。

- 上塗り塗膜の塗着効率

塗着効率(%) = (各導電性組成物塗装板上の上塗り塗着量) / (冷延鋼板上の上塗り塗着量) × 100

- 上塗り塗装した際の塗面外観

目視により塗膜外観の状態を観察した。

- : 光沢

- △: 一部上塗り塗膜に割れが生じる

- ×: 上塗り塗膜全面に割れが生じる

- 塗色の目視感

外観を目視により塗膜の色調状態を観察した。

- : 白色、光沢

- △: 塗膜の一部が僅かな色調変化

- ×: 塗膜の全面が色調変化

【0071】実施例1~10

表-1に示す導電性組成物1-10の粘度をB型粘度計を用いて測定後、導電性組成物1-10を床に45度の角度で立てかけた基板(100mm×100mm×5mm)にスプレー塗装により表-2に示す設定膜厚になるように塗布し、80℃で乾燥させ試験板を作成し、乾燥時の塗膜の重量変化より乾燥時間及び塗膜の乾燥膜厚の測定を行った。これら結果を表-2に示す。

【0072】実施例11~20

表-1に示す導電性組成物1-10の表面張力を吊り環法にて測定後、導電性組成物1-10を基板(100mm

m×100mm×5mm)にスプレー塗装により塗布

し、80℃で3分間乾燥させ試験板を作成し、塗布性を目視評価し、表面抵抗値を測定した。その後、これら試験片を室温の水に24時間浸漬し耐水性評価を行った。

これら試験板と冷延鋼板とを並べ、同時に両者に上塗塗料をベル型静電塗装機(電圧-90KV)で、試験板での乾燥膜厚が20μmとなるように静電塗装し、100℃で20分間乾燥させた。このようにして形成した上塗り塗膜の塗着効率、上塗り塗装した際の塗面外観、塗色の目視感について評価した。これらの結果を表-3に示す。

【0073】比較例1~5

表-1に示す導電性組成物11-15の粘度をB型粘度計を用いて測定後、導電性組成物11-15を床に45度の角度で立てかけた基板(100mm×100mm×5mm)にスプレー塗装により表-2に示す設定膜厚になるように塗布し、80℃で乾燥させ試験板を作成し、乾燥時の塗膜の重量変化より乾燥時間及び塗膜の乾燥膜厚の測定を行った。これらの結果を表-2に示す。

20 【0074】比較例6~10

表-1に示す導電性組成物11-15の表面張力を吊り環法にて測定後、導電性組成物11-15を基板(100mm×100mm×5mm)にスプレー塗装により塗布し、80℃で3分間乾燥させ試験板を作成し、塗布性を目視評価し、表面抵抗値を測定した。その後、これら試験片を室温の水に24時間浸漬し耐水性評価を行った。これら試験板と冷延鋼板とを並べ、同時に両者に上塗塗料をベル型静電塗装機(電圧-90KV)で、試験板での乾燥膜厚が20μmとなるように静電塗装し、100℃で20分間乾燥させた。このようにして形成した上塗り塗膜の塗着効率、上塗り塗装した際の塗面外観、塗色の目視感について評価した。これらの結果を表-3に示す。

【0075】

【表2】

	導電性 組成物	表面張力 mN/m	粘度 mPa·s	施工 基板	膜厚 μm	恒量乾燥 時間 sec	乾燥膜厚 (μm)				
							中心部	下右	下左	上右	上左
実施例 1	1	44	10	PET	3	80	3.0	3.3	3.4	3.2	3.0
実施例 2	2	40	58	PVC	5	105	5.0	5.2	5.0	4.8	5.0
実施例 3	3	35	40	PP	2	80	2.0	2.0	2.0	1.9	2.0
実施例 4	4	33	20	PET	1	50	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
実施例 5	5	30	35	PP	5	110	5.0	5.0	5.1	4.9	4.9
実施例 6	6	44	15	PET	2	90	1.9	2.3	2.3	1.9	2.4
実施例 7	7	40	28	PET	3	190	3.0	3.2	2.9	3.0	3.0
実施例 8	8	31	100	PET	4	120	4.1	4.1	4.1	4.0	4.0
実施例 9	9	36	65	PP	4	110	4.1	4.3	4.2	3.9	4.0
実施例 10	10	29	35	PP	3	250	3.0	2.9	3.1	2.9	3.0
比較例 1	11	60	12	PET	5	500	塗膜にはじきが発生し成膜出来ず				
比較例 2	12	55	10	PP	2	700	塗膜にはじきが発生し成膜出来ず				
比較例 3	13	43	15	PVC	3	650	3.0	3.6	3.5	3.8	2.9
比較例 4	14	47	3	PET	5	150	1.0	12.0	15.0	0.1	0.1
比較例 5	15	28	20	PP	3	20	3.0	3.3	3.1	3.4	3.0

【0076】

【表3】

	導電性組成物	塗工基板	導電性組成物の塗布状態	表面抵抗値 (Ω)	耐水性	上塗り塗膜の塗着効率 (%)	上塗り塗膜した際の塗面外観	塗色の目視感
実施例 11	1	PET	○	4×10^8	○	100	○	○
実施例 12	2	PVC	○	7×10^7	○	100	○	○
実施例 13	3	PP	○	8×10^7	○	100	○	○
実施例 14	4	PET	○	5×10^6	○	100	○	○
実施例 15	5	PP	○	3×10^7	○	100	○	○
実施例 16	6	PET	○	1×10^7	○	100	○	○
実施例 17	7	PET	○	3×10^8	△	100	△	○
実施例 18	8	PET	○	6×10^8	○	100	○	○
実施例 19	9	PP	○	3×10^7	○	100	○	○
実施例 20	10	PP	○	5×10^7	△	100	△	△
比較例 6	11	PET	×	4×10^8	×	100	×	×
比較例 7	12	PP	×	6×10^7	×	100	×	×
比較例 8	13	PVC	△	8×10^8	×	95	×	×
比較例 9	14	PET	△	8×10^8	×	95	×	×
比較例 10	15	PP	○	$> 10^{10}$	×	60	×	×

略語の説明：

塗工基板：

PP：黒色ポリプロピレン板

PVC：白色塩化ビニル板

PET：A-PET板

【0077】

【発明の効果】スルホン酸基及び／またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマー、架橋剤、水、有機溶剤及び増粘剤を含有する導電性組成物は、あらゆる塗工

方法に適し、且つ任意の膜厚で塗装が可能で、基材上での塗料のたれが生じにくく、さらに乾燥性に優れ、耐水性、成膜性、透明性、導電性等に優れた導電性組成物層を形成でき、さらに本発明の導電性組成物を用いた静電塗装方法は、プラスチック等の絶縁物表面に簡単に被覆することができ、耐水性に優れ、上塗り塗料への適合性、静電塗装の効率化、付着性を向上させることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 0 9 D 5/00

C 0 9 D 5/00

Z

5/24

5/24

165/00

165/00

179/00

179/00

201/06

201/06

H 0 1 B 1/20

H 0 1 B 1/20

A

F ターム (参考) 4J002 AB033 AB043 AB053 AC032

AC034 AC062 AD013 AD023

BB244 BD124 BE022 BE024

BF024 BG004 BG072 BG134

BH014 BJ004 CC044 CC164

CC184 CD004 CD012 CD052

CD082 CD102 CD122 CE001

CF004 CF014 CF102 CG012

CH022 CH025 CK022 CK024

CM051 EC056 EG027 EH057

EH076 EL027 EL136 EN027

EN046 EN137 ER006 EU226

EV026 EV257 EX036 EX066

EX076 EX086 FD142 FD146

FD204 FD315 FD317 FD333

GH01 GH02 GK02 GP03 HA03

4J038 DC001 GA06 GA13 HA156

KA03 KA06 NA04 NA12 NA20

PB09

5G301 DA28 DD01 DD02